Docket No.: 50212-540 PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of : Customer Number: 20277

Yoshiki NISHIBAYASHI, et al. : Confirmation Number:

Serial No.: : Group Art Unit:

Filed: September 22, 2003 : Examiner:

For: ELECTRON EMISSION ELEMENT

CLAIM OF PRIORITY AND TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop CPD Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. JP P2002-276423, was filed on September 20, 2002.

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MODERMOTT, WILL & EMERY

Registration No. 26,106

600 13th Street, N.W. Washington, DC 20005-3096 (202) 756-8000 AJS:gav Facsimile: (202) 756-8087 **Date: September 22, 2003**

50212-540 Yoshiki Nishibayashi, etal. September 22, 2003

本 国 特 許 庁 JAPAN PATENT OFFICE d

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

日

Date of Application:

2002年 9月20日

出願番号

Application Number:

特願2002-276423

[ST.10/C]:

[JP2002-276423]

出願人 Applicant(s):

財団法人ファインセラミックスセンター

住友電気工業株式会社

2003年 6月18日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office



特2002-276423

【書類名】

特許願

【整理番号】

10210304

【提出日】

平成14年 9月20日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01J 19/24

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府吹田市山田丘2番1号 大阪大学先導的研究オー

プンセンター6F

【氏名】

西林 良樹

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府吹田市山田丘2番1号 大阪大学先導的研究オー

プンセンター6F

【氏名】

安藤 豊

【発明者】

【住所又は居所】

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式

会社伊丹製作所内

【氏名】

今井 貴浩

【特許出願人】

【識別番号】

000173522

【氏名又は名称】 財団法人ファインセラミックスセンター

【代表者】

佐波 正一

【特許出願人】

【識別番号】

000002130

【氏名又は名称】

住友電気工業株式会社

【代表者】

岡山 紀男

【代理人】

【識別番号】

100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】

長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100089978

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩田 辰也

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100110582

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 昌聰

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】

21,000円

【その他】

国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成14年度新 エネルギー・産業技術総合開発機構、炭素系高機能材料 技術の研究開発(エネルギー使用合理化技術開発)委託 研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける もの)

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0106993

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子放出素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホウ素がドープされたダイヤモンドを含んで成る電子放出素 子であって、

柱状の基体部と、前記基体部の上に位置すると共に先端が尖った先鋭部とを備 える突起を含んで構成され、

前記基体部の中心軸と側面との最短距離 r [c m] と、前記ダイヤモンドにおけるホウ素濃度N b [c m $^{-3}$] とが下記式(1);

【数1】

$$r > \frac{10^4}{\sqrt{Nb}} \cdots (1)$$

で表される関係式を満たすものである

ことを特徴とする電子放出素子。

【請求項2】 前記基体部の中心軸と側面との最短距離が0.1 μ m以下であり、

前記ダイヤモンドにおけるホウ素濃度が $5 \times 10^{19} \, \mathrm{cm}^{-3}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の電子放出素子。

【請求項3】 ホウ素がドープされたダイヤモンドを含んで成る電子放出素 子であって、

柱状の基体部と、前記基体部の上に位置すると共に先端が尖った先鋭部とを備える突起を含んで構成され、

前記先鋭部を構成するダイヤモンド結晶が水素終端されており、

前記基体部の中心軸と側面との最短距離 r [cm] と、前記ダイヤモンドにおけるホウ素濃度N b [cm⁻³] とが下記式(2);

【数2】

$$r > \frac{10^2}{\sqrt{Nb}} \cdots (2)$$

で表される関係式を満たすものである

ことを特徴とする電子放出素子。

【請求項4】 前記ダイヤモンドに窒素がドープされており、

前記ダイヤモンドにおけるホウ素濃度N b $[cm^{-3}]$ が、窒素濃度N n $[cm^{-3}]$ よりも高い

ことを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の電子放出素子。

【請求項5】 前記ダイヤモンドに窒素がドープされており、

前記ダイヤモンドにおけるホウ素濃度 $N b [cm^{-3}]$ と、窒素濃度 $N n [cm^{-3}]$ とが下記式(3);

【数3】

$$Nb - Nn < 6 \times 10^{18} \cdots (3)$$

で表される関係式を満たすものである

ことを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の電子放出素子。

【請求項6】 前記突起の位置する部分が(111)セクターであることを特徴とする請求項1記載の電子放出素子。

【請求項7】 前記突起の位置する部分が(311)セクター又は(110))セクターである

ことを特徴とする請求項3記載の電子放出素子。

【請求項8】 前記突起を備える基板が気相合成により形成されたダイヤモンドである

ことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の電子放出素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、ダイヤモンドを含んで成る電子放出素子に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

従来のダイヤモンドを含んで成る電子放出素子では、ダイヤモンドの導電性を 高めるためにアクセプタ準位の低いホウ素がドープされていた。また、電子放出 素子の多くは低い電圧で電子を引き出すために先端の尖ったTip(先鋭部)が 形成されており、ホウ素がドープされたダイヤモンドにおいても先端の尖ったT ipが形成されていた。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来の電子放出素子では、非常に鋭く尖ったTi-pを形成ーするとホウ素がドープされたダイヤモンドの有効性がなくなり電子放出効率が悪くなるという問題点があった。この理由についてはあまり理解されていなかった。それはこれまでは電子が放出されるTipの先端形状とアノードの形状とで決まる真空中の電界について評価されていたが、Tip内部の電界についてまでは検討されることがなかったからである。

[0004]

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、ホウ素がドープされたダイヤモンドを含んで成る電子放出素子であって電子放出効率の優れたものを提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の電子放出素子は、ホウ素がドープされた ダイヤモンドを含んで成る電子放出素子であって、柱状の基体部と、前記基体部 の上に位置すると共に先端が尖った先鋭部とを備える突起を含んで構成され、前 記基体部の中心軸と側面との最短距離 r [cm]と、前記ダイヤモンドにおける ホウ素濃度Nb [cm⁻³]とが下記式(1);

【数4】

$$r > \frac{10^4}{\sqrt{Nb}} \cdots (1)$$

[0007]

で表される関係式を満たすものであることを特徴とする。

本発明者は、電子放出部に電子を供給するカソード電極に負の電圧を印加したときに空乏層が広がり、電子放出部への導電性が低下すると共に、Tip先端に強い電界がかからなくなるために電子放出効率が悪くなることを見出した。上記式(1)の条件が満たされることにより、基体部の内部にキャリア層が確保され電子放出効率が向上する。なお、基体部が先細りの形状であるときは、基板との境界部における中心軸と側面との最短距離がrとされる。

本発明の電子放出素子は、基体部の中心軸と側面との最短距離が 0.1μ m以下であり、ダイヤモンドにおけるホウ素濃度が $5 \times 10^{19} \, \mathrm{cm}^{-3}$ 以上であることが好適である。

ホウ素濃度が 5×10^{19} c m $^{-3}$ 以上である電子放出素子にあっては基体部が細いほど電子放出効率が良い。

上記課題を解決するために、ホウ素がドープされたダイヤモンドを含んで成る電子放出素子であって、柱状の基体部と、前記基体部の上に位置すると共に先端が尖った先鋭部とを備える突起を含んで構成され、前記先鋭部を構成するダイヤモンド結晶が水素終端されており、前記基体部の中心軸と側面との最短距離r[cm]と、前記ダイヤモンドにおけるホウ素濃度Nb[cm⁻³]とが下記式(2

) ;

[0012]

【数 5】

$$r > \frac{10^2}{\sqrt{Nb}} \cdots (2)$$

[0013]

で表される関係式を満たすものであることを特徴とする。

[0014]

先鋭部の露出面(電子放出部)が水素終端されることにより電子親和力が小さくなる(負になる)ことと、表面が p型となりホウ素濃度が増加させたと同じ効果を及ぼすために、空乏層が薄くなり電子が放出されやすくなる。

[0015]

本発明の電子放出素子は、ダイヤモンドに窒素がドープされており、ダイヤモンドにおけるホウ素濃度N b [c m^{-3}] が、窒素濃度N n [c m^{-3}] よりも高いことが好適である。

[0016]

また、本発明の電子放出素子は、ダイヤモンドに窒素がドープされており、ダイヤモンドにおけるホウ素濃度N b $[cm^{-3}]$ と、窒素濃度N n $[cm^{-3}]$ とが下記式(3);

[0017]

【数 6 】

$$Nb - Nn < 6 \times 10^{18} \cdots (3)$$

[0018]

で表される関係式を満たすものであることが好適である。

[0019]

窒素がドープされたときに更に電子放出効率が向上する。特に窒素濃度Nn [cm^{-3}] が上記式(3)の条件によるとき最も電子放出効率が良くなることが見出された。

[0020]

本発明の電子放出素子は、前記突起の位置する部分が(111)セクターであることが好適である。

[0021]

(111) セクターを突起としたときの電子放出効率が最も優れていることが 見出された。

[0022]

本発明の電子放出素子は、水素終端した場合は前記突起の位置する部分が(3 11)セクター又は(110)セクターであることが好適である。

[0023]

水素終端された場合は、(3_1_1) セクター又は(1-1-0) セクターを突起としたときの電子放出効率が最も優れていることが見出された。

[0024]

本発明の電子放出素子は、前記突起を備える基板が気相合成により形成されたダイヤモンドであることが好適である。

[0025]

気相合成により容易にホウ素を含有するダイヤモンドを形成することができる

[0026]

【発明の実施の形態】

以下、添付図面を参照して、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する

[0027]

本実施形態の電子放出素子1の構造を説明する。図1は、電子放出素子1の縦 断面図である。電子放出素子1は、ダイヤモンドからなる基板11を備え、基板 11からダイヤモンドの突出部14が突出している。突出部14の下部を構成す る柱状部12は、円柱の形状をなし、その側面は基板11の表面に対して略直角である。突出部14の上部は先端に針状体を備える先鋭部13で構成されている。この針状体が電子放出部として機能する。

[0028]

突出部14及び基板11を構成するダイヤモンドはホウ素をドープ(気相合成、熱拡散、イオン注入などにより)することで導電性とされている。

[0029]

柱状部12の半径r [cm] と、ホウ素濃度Nb [cm⁻³] は下記式(1)で 表される関係式を満たす。

[0030]

【数7】

$$r > \frac{10^4}{\sqrt{Nb}} \cdots (1)$$

[0031]

基板11上には表面にA1からなるカソード電極膜15が形成されている。なお、カソード電極膜は基板11の裏に形成されていてもよい。

[0032]

電子放出素子1の上方にはアノード電極A(図示されていない。)が、先鋭部 13と対向するように設置されている。カソード電極膜15に負の電圧が印加されると、カソード電極膜15から基板11を経て突出部14に電子が供給される。先鋭部13の針状体先端に到達した電子は、アノード電極Aとの間の電界によって外部に放出される。

[0033]

次に電子放出素子1の作用・効果を説明する。カソード電極膜15に負の電圧が印加されると、先鋭部13と柱状部12に外側から形成される空乏層が内部に広がって行くが、電子放出部から放出される電子も増加し一定の厚さで安定する。このときの空乏層の厚さw[cm]は、上記式(1)の右辺で表される。空乏層の厚さw[cm]の理論値は、ホウ素濃度Nb[cm⁻³]と電圧[V]をパラ

メータとする下記式(4)で表される。この式より、基体部の中心軸と側面との最短距離 r [cm]が空乏層の厚さよりも長い条件では基体部の内部にキャリア層が確保されることがわかる。このキャリア層は基板と同電位であるので、先端で等電位面が歪み高電界が先端にかかることを示している。このような条件を維持してある特定の電圧 V 0 を超え、電子放出が可能な高電界がかかると電子放出が起こりはじめる。そうすると、もはや空乏層がほとんど伸びないので、それ以上の電圧においても同様な状態が続く。しかしながら、電圧が V 0 に達する前に空乏層が最短距離 r を超えて大きくなり基体部中のキャリア層がなくなると、等電位面が基板面に近づき平行に近くなる。そうすると、高電圧をかけているにもかかわらず、等電位面は突起付近ではそれほど歪まず、電子放出に必要な高電界もかからず、電子放出が得られない。したがって、上記式(4)を満たすようにすることが重要である。このような原理を基に経験的に定数を求めて、基体部の中心軸と側面との最短距離 r [cm]とホウ素濃度Nb[cm³]とが上記式(1)を満たすことにより電子放出効率が向上することが見出された。

[0034]

【数8】

$$r > \sqrt{\frac{2\varepsilon}{qNb}} \cdots (4)$$

[0035]

ε:誘電率 [F/m]

[0036]

q:電気素量[C]

[0037]

図1Aは、柱状部12の半径rが空乏層の厚さwよりも短く設定されている場合を示す。この場合は、柱状部12内部の全体が空乏層で覆われてしまい、電子放出部へ電子が供給されなくなってしまう。

[0038]

図1Bは、柱状部12の半径rが空乏層の厚さwよりも長く設定されている場

合を示す。この場合は、柱状部12の中心部にキャリア層が残存し、ここを介して電子が電子放出部へ供給される。そのため、電子放出効率が向上する。

[0039]

先鋭部13の露出面が水素終端されていない場合における柱状部12の半径 rが0.15μmであったとき及び0.05μmであったときの電子放出特性(2k Vの電圧が印加されたときに電子が放出されたことをOで、電子が放出されなかったことを×で示している。)を表1に示す。

[0040]

【表1】

Nb	0.15 μ mの時の特性	0.05 μ mの時の特性
10 ¹⁷ cm ⁻³	×	×
10 ¹⁸ cm ⁻³	0	X
10 ¹⁹ cm ⁻³	0	0
10 ²⁰ cm ⁻³	0	0

[0041]

表1に示すように、ホウ素濃度N b が 1 O 18 c m $^{-3}$ のときには、柱状部 1 2 の 半径 r が O . 1 5 μ m のときにのみ電子が放出された。これは、空乏層 w の 厚 さ よりも半径 r を 長くすることにより電子放出効率が向上することを実証する。また、表 1 は、半径 r が同一であるときには、ホウ素濃度N b が高い方が電子が放出されやすいことを示す。これは、ホウ素濃度を上げて空乏層 w を 半径 r よりも 短くすることにより電子放出効率が向上することを実証する。

[0042]

先鋭部13の露出面が水素終端されている場合における柱状部12の半径rが 0.15 μ mであったとき及び0.05 μ mであったときの電子放出特性(1kV以下の電圧の印加で電子が放出されたことをOで、2kV以下の電圧の印加で

電子が放出されたことを△で示している。)を表2に示す。

[0043]

【表2】

Nb	0.15 μ mの時の特性	0.05 μ mの時の特性
10 ¹⁵ cm ⁻³	Δ	Δ
10 ¹⁶ cm ⁻³	0	Δ
10 ¹⁷ cm ⁻³	0	0
10 ¹⁸ cm ⁻³	0	0

[0044]

表2からも表1で実証されたことが導かれるが、さらに先鋭部13の露出面が 水素終端されている場合には、低いホウ素濃度Nbでも空乏層が薄くなることが 示されている。

[0045]

【実施例】

以下、実施例により、本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明はこれ らの実施例に限定されるものではない。

[0046]

(実施例1)

高圧合成によって作製されたホウ素を含有する単結晶ダイヤモンド(100) 基板を用意する。単結晶ダイヤモンド(100) 基板上にA1膜を蒸着し、フォトリソグラフィー技術を用いてA1の微細なドット形状のマスクを作製した。次に、RIE技術を用いて、 CF_4/O_2 (CF_4 濃度:1%)ガス中で、圧力2Pa、パワー200W、基板の加熱なしの条件で、単結晶ダイヤモンド(100) 基板をリアクティブイオンエッチングした。0.5~1時間エッチングすることにより、所望の高さ(3~6 μ m)の微小円柱を形成した。

[0047]

A1を除去した後、パワー400W、基板温度1050 \mathbb{C} 、圧力100Torrの条件で、 CO_2/H_2 (CO_2 濃度:0.5 \sim 2%)ガスのマイクロ波プラズマに微小円柱を曝すことにより、先端部を先鋭化した。

[0048]

図2は、実施例1における先鋭部露出面の構成を示す。このようにして得られた試料の先鋭部の各箇所における電子放出特性を評価した。その結果、針状体のあるところから電子が放出されるが、その中でも(111)セクターから良好に電子が放出されることが確認された。

[0049]

図3は、水素終端した先鋭部露出面の構成を示す。先鋭部露出面が水素終端された電子放出素子を作製した上、先鋭部の各箇所における電子放出特性を評価した。その結果、針状体のあるところから電子が放出されるが、その中でも(311)セクター及び(110)セクターから良好に電子が放出されることが確認された。

[0050]

(実施例2)

高圧合成によって作製されたホウ素及び窒素を含有する単結晶ダイヤモンド基板を用いて、電子放出素子を形成した。この試料の電子放出特性を評価したが、電子放出がほとんど見られなかった。このとき窒素濃度はホウ素濃度よりも高かった。

[0051]

(実施例3)

高圧合成によって作製されたホウ素及び窒素を含有する単結晶ダイヤモンド基板を用いて、(111)セクターに針状体が形成されている電子放出素子を作製した。

[0052]

電子放出特性とホウ素及び窒素濃度との関係を評価したところ、ホウ素が 10^{19} ~ $10^{20}\,\mathrm{cm}^{-3}$ 以上入っており、かつ窒素が混入している試料の特性が良いこ

とがわかった。

[0053]

表 3 に、ホウ素濃度が 10^{19} c m $^{-3}$ の電子放出素子における窒素濃度と閾値電圧との関係を示す。

[0054]

【表3】

B濃度(cm ⁻³)	N濃度(cm ⁻³)	閾値電圧(V)
10 ¹⁹	2×10 ¹⁹	>3000
10 ¹⁹	4 × 10 ¹⁸	900
10 ¹⁹	1 × 10 ¹⁸	1400
10 ¹⁹	5 × 10 ¹⁷	1900

2×10¹⁹cm⁻³が100ppm

[0055]

表 3 から、窒素濃度が 4×10^{18} c m⁻³、すなわちホウ素濃度と窒素濃度の差が 6×10^{18} c m⁻³になる付近で閾値電圧が最小になることがわかる。

[0056]

(実施例4)

気相合成によって作製された単結晶ダイヤモンド基板にボロンドープ層を形成し、それを用いて電子放出素子(ホウ素含有濃度: $5 \times 10^{19} \, \mathrm{cm}^{-3}$ ほど)を作製した。

[0057]

電子放出特性を評価したところ、柱状部の半径が短いほど電子放出特性が良かった。他方、ホウ素濃度が $5\times10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ 以下であり柱状部が非常に細い(半径0.1 μ m以下)電子放出素子を作製して電子放出素子を評価したところ、良好な結果は得られなかった。

[0058]

表4に、ホウ素濃度と閾値電圧との関係を示す。

[0059]

【表4】

濃度(cm ⁻³)	閾値電圧(V)	
10 ²⁰	700	
5 × 10 ¹⁹	950	
3 × 10 ¹⁹	1800	
10 ¹⁹	2000	

[0,0,60] - - - -

表 4 から、柱状部が非常に細い(半径 0. 1 μ m以下)電子放出素子では、ホウ素濃度が $5 \times 10^{19} \, \mathrm{cm}^{-3}$ になる付近で閾値電圧が大きく変化することがわかる。

[0061]

(実施例5)

気相合成によって作製された単結晶ダイヤモンド基板にホウ素及び窒素をドーピングし、それを用いて作製された電子放出素子の電子放出特性を評価したところ、同じホウ素濃度の下では窒素を含有している方が電子放出特性が良好であった。

[0062]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明により、ホウ素がドープされたダイヤモンドを含んで成る電子放出素子であって電子放出効率の優れたものを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

電子放出素子1の縦断面図である。

【図2】

実施例1における先鋭部露出面の構成を示す。

【図3】

水素終端した先鋭部露出面の構成を示す。

【符号の説明】

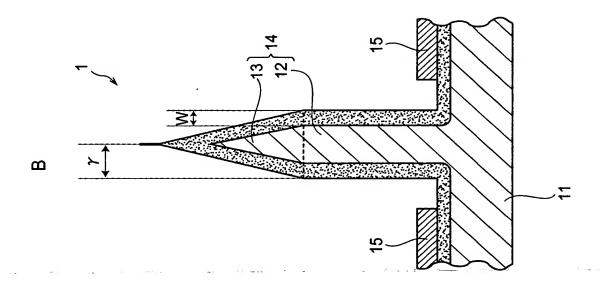
1…電子放出素子、11…基板、12…柱状部、13…先鋭部、14…突出部

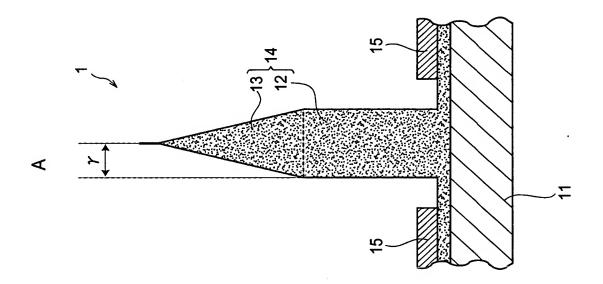
、15…カソード電極膜。

【書類名】

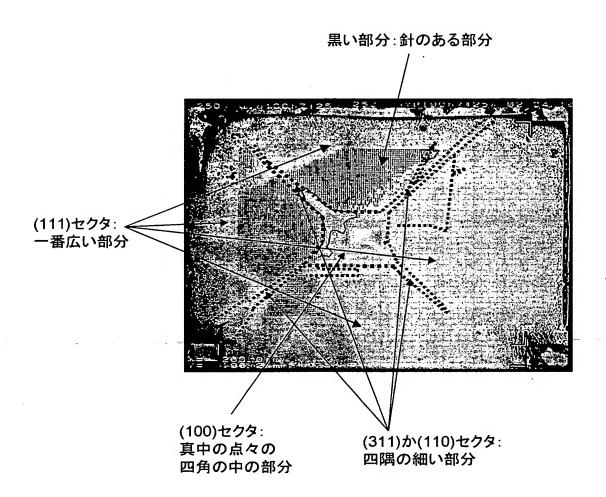
図面

【図1】

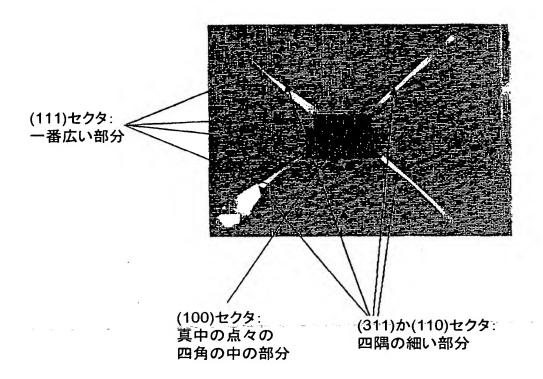




【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ホウ素がドープされたダイヤモンドを含んで成る電子放出素子であって電子放出効率の優れたものを提供する。

【解決手段】 ホウ素がドープされたダイヤモンドを含んで成る電子放出素子であって、柱状の基体部 1 2 と、基体部 1 2 の上に位置すると共に先端が尖った先鋭部 1 3 とを備える突起 1 4 を含んで構成され、基体部 1 2 の中心軸と側面との最短距離 r [c m] と、ダイヤモンドにおけるホウ素濃度 N b [c m m m] とが下記式 (1);

【数1】

$$r > \frac{10^4}{\sqrt{Nb}} \cdots (1)$$

で表される関係式を満たす

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号

[000173522]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号

氏 名

財団法人ファインセラミックスセンター

出願人履歷情報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏 名

住友電気工業株式会社